

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61204018
PUBLICATION DATE : 10-09-86

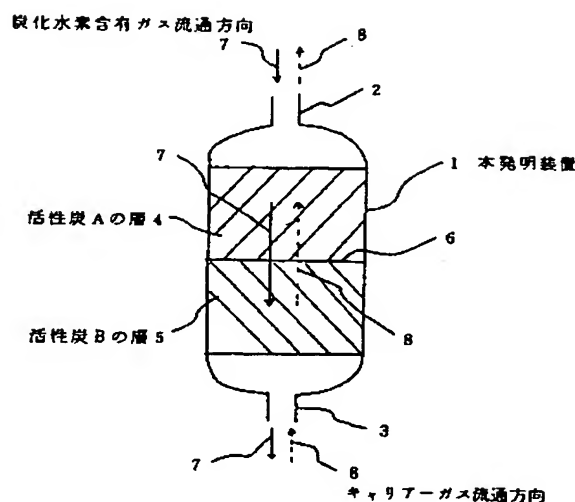
APPLICATION DATE : 05-03-85
APPLICATION NUMBER : 60043354

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM IND LTD;

INVENTOR : SUDO KENICHI;

INT.CL. : B01D 53/04 B01D 53/34 B01J 20/20

TITLE : TREATING APPARATUS FOR GAS
CONTAINING HYDROCARBON



ABSTRACT : **PURPOSE:** To attain the increase of the degree of deterioration and the adsorption performance of activated carbon by making activated carbon having the different narrow pore diameter and narrow pore volume two layers, providing them to the inside of a treating apparatus, flowing a gas to be treated from one hand and flowing a desorbed gas from the other hand.

CONSTITUTION: In a period of the adsorption, the high b.p. components of hydrocarbon are mainly adsorbed in a layer 4 of activated carbon A wherein the volume of 50~300⁻ narrow pore is $\geq 15\%$ of all narrow pore volume and thereafter the low b.p. components are adsorbed in a layer 5 of activated carbon B wherein the volume of 15~50⁻ narrow pore is $\geq 50\%$ of all narrow pore volume. In a period of the desorption, a carrier gas is introduced through an introduction port 3 and passed through the activated carbon B, A in order and the adsorbed components are easily desorbed. Thereby the high b.p. components becoming a main cause of the deterioration of activated carbon do not remain in either layer.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-204018

⑬ Int. Cl.¹ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)9月10日
 B 01 D 33/04 Z-8516-4D
 53/34 117 A-8014-4D
 B 01 J 20/20 7106-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素含有ガスの処理装置

⑯ 特 願 昭60-43354

⑰ 出 願 昭60(1985)3月5日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 隆 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑲ 発 明 者 須 藤 健 一 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 愼郎

明 細 書

1 発明の名称 炭化水素含有ガスの処理装置

2 特許請求の範囲

- (1) 50~300 Å の細孔が有する細孔容積が全細孔容積の少なくとも25%を占める活性炭Aの層と15~50 Å の細孔が有する細孔容積が全細孔容積の少なくとも55%を占める活性炭Bの層とを連続してなり、活性炭Aの層における15~50 Å の細孔が有する細孔容積の全細孔容積に対する割合は活性炭Bの層における当該割合よりも小さく、活性炭Bの層における50~300 Å の細孔が有する細孔容積の全細孔容積に対する割合は活性炭Aの層における当該割合よりも小さく、かつ処理すべき炭化水素含有ガスの流れに対しては活性炭Aの層が活性炭Bの層の上流側に位置するとともに、活性炭に吸着された炭化水素の脱着操作時におけるキャリアーガスの流れに対しては活性炭Bの層が活性炭Aの層の上流側に位置するよう構成したことを特徴とする炭

化水素含有ガスの処理装置。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、炭化水素含有ガスの処理装置に関するものである。

(従来の技術)

車両のガソリンタンク、ガソリンスタンドの燃料地下タンク、又は給油装置等の燃料給出口などから発生する炭化水素含有ガス、あるいは有機溶剤含有ガス中の炭化水素を回収又は分離するには、それらの炭化水素含有ガスを活性炭充填層に通しそれらのガス中に含まれる炭化水素を活性炭に吸着させた後、キャリアーガス(水蒸気、窒素、空気等)により脱着を行うのが従来の一般的な方法である。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記のような従来の一般的な方法では、炭化水素の活性炭による吸着と被吸着活性炭からの脱着とを長期間繰り返すと、炭化水素の高沸点成分(例えばC₆以上で沸点

特開昭61-204018 (2)

が100℃以上の炭化水素が活性炭細孔内に残存して活性炭の炭化水素吸着能を大幅に低下させ、その結果炭化水素が吸着されずに大気中へ漏出しあるいは炭化水素の回収効率が低下する時の不都合を生じる、という問題点があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、炭化水素の吸着層により生じる活性炭の劣化防止策につき種々検討した結果、細孔径が50~300 Åの比較的大きな細孔を有する活性炭(以下、「活性炭A」という。)の層と細孔径が15~50 Åの比較的小さい細孔を有する活性炭(以下、「活性炭B」という。)の層とを直列に接続して用いる方法が好ましいとの知見を得、これに基づき本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、上記した従来の一般的方法が有する問題点を簡易に解決しうる炭化水素含有ガスの処理装置の提供を目的とする。その目的は、50~300 Åの細孔が有す

る細孔容積が全細孔容積の少なくとも15%を占める活性炭Aの層と15~50 Åの細孔が有する細孔容積が全細孔容積の少なくとも55%を占める活性炭Bの層とを接続してなり、活性炭Aの層における15~50 Åの細孔が有する細孔容積の全細孔容積に対する割合は活性炭Bの層における当該割合よりも小さく、活性炭Bの層における50~300 Åの細孔が有する細孔容積の全細孔容積に対する割合は活性炭Aの層における当該割合よりも小さく、かつ処理すべき炭化水素含有ガスの流れに対しては活性炭Aの層が活性炭Bの層の上流側に位置するとともに、活性炭に吸着された炭化水素の脱着操作時におけるキャリアーガスの流れに対しては活性炭Bの層が活性炭Aの層の上流側に位置するように構成したことを特徴とする炭化水素含有ガスの処理装置により達成される。

本発明において、活性炭Aの層としては、50~300 Åの細孔の容積が全細孔容積の15

%以上、好ましくは20%以上を占めることに加えて、15~50 Åの細孔の容積の全細孔容積に対する割合が後記する活性炭Bの層における当該割合よりも小さいことを必須要件とする。又、活性炭Bの層としては、15~50 Åの細孔の容積が全細孔容積の55%以上、好ましくは60%以上を占めることに加えて、50~300 Åの細孔の容積の全細孔容積に対する割合が前記した活性炭Aの層における当該割合よりも小さいことを必須要件とする。

なお、活性炭A、活性炭Bには、平均粒径が1~50 μm、好ましくは1~25 μm、細孔容積が0.3 ml/g~2.0 ml/gのものが用いられる。

本発明の処理装置における活性炭Bの層の容積の活性炭Aの層の容積に対する割合は、処理すべき炭化水素中の高沸点成分の含有量によって異なるが、通常30~70%、好ましくは40~60%のものが用いられる。

以下、本発明を図面と共に説明するに、第

1図の本発明の処理装置の一例の略図に示すように、まず活性炭を、一つの容器からなる本発明の装置1の炭化水素含有ガス導入口及びキャリアーガス排出口2の側に活性炭Aの層4が、キャリアーガス導入口及び炭化水素含有ガス排出口3の側に活性炭Bの層5がそれぞれ形成されるように、充填する。活性炭Aの層4と活性炭Bの層5との間には、両者の混合防止や流通ガスの整流を行うために、多孔板や金網6を設けておくのが好ましい。また、別々の容器に活性炭Aの層と活性炭Bの層を形成する場合(図示せず。)は、両容器を導管で連結して用いる。この場合、活性炭Aの層を形成した容器に炭化水素含有ガス導入口を、活性炭Bの層を形成した容器にキャリアーガス導入口をそれぞれ設けることとなる。即ち、活性炭Aの層と活性炭Bの層との任意の結合方式において、活性炭Aの層の側には炭化水素含有ガスの導入口と脱着時のキャリアーガスの排出口を、又活性炭のBの

特開昭61-204018 (3)

層の側には炭化水素含有ガスの排出口とキャリアーガスの導入口をそれぞれ設け、処理すべき炭化水素含有ガスの流れに対しては活性炭Aの層が上流側となり、キャリアーガスの流れに対しては活性炭Bの層が上流側となるように、活性炭を充填構成することが重要である。

なお、図面では炭化水素含有ガスの導入口及び排出口がそれぞれキャリアーガスの排出口及び導入口を兼ねる兼用方式を示したが、本発明は、これに限定されず、それぞれのガスが専用の導入、排出の各口を経て流通する完全別系統方式や、これら両方式の間として一部兼用方式等、場合に応じて種々の方式を採用してもよいことは勿論である。

次に、本発明の処理装置の使用方法を説明するに、まず本発明の装置により処理される炭化水素含有ガス中の炭化水素成分の例としては、ガソリンあるいは有機溶剤等に存在する脂肪族化合物及び芳香族化合物が挙げられ

る。

かかる炭化水素の吸着時には、第1図の本発明の装置の一例による略図に示すように、炭化水素含有ガスを該ガス導入口2から活性炭Aの層4を経て活性炭Bの層5に突如矢印7¹の方向へ流す。吸着した後行い脱着時は、同図に示すように、キャリアーガスを該ガス導入口3から活性炭Bの層5を経て活性炭Aの層4に突如矢印7²の方向へと吸着時とは逆の順に流せば良い。

(作用)

上記の場合、炭化水素の吸着と脱着は次のように行われるものと推定される。すなわち、吸着時は、まず活性炭Aの層4にて、その細孔径と合致する炭化水素中の高沸点成分(例えばC₆以上で沸点が100℃以上の炭化水素)が主に捕集され、ついで活性炭Bの層5にて、活性炭Aの層4では吸着されなかった低沸点成分(例えばC₇以下で沸点が100℃以下の炭化水素化合物)が吸着される。したがって、

活性炭Aの層では劣化の主原因となる高沸点成分が吸着され、活性炭Bの層では吸着保持力の弱い低沸点成分が吸着されることになる。それ故脱着時は、活性炭Bの層5の側に設けたキャリアーガス導入口3からキャリアーガスを通気することによって、まず活性炭Bの層5では低沸点成分が容易に脱着され、次に活性炭Aの層4では高沸点成分が、活性炭Bの層5での吸着力の弱い脱着成分と共に容易に脱着されることになる。したがって、活性炭劣化の主原因となる高沸点成分は、活性炭Aの層と活性炭Bの層のいずれにも残存しない、という好ましい結果が得られるのである。

(実施例)

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り下記の実施例に限定されるものではない。有効吸着量の測定方法：

実施例、比較例における有効吸着量は次のようにして測定した値である。すなわち、活

性炭を充填した容器を25℃の恒温槽に入れ、ブタンガスを40.0ml/分で導入し、排出側でのブタンガス濃度が10vol%になるまで吸着させ、吸着前後の重量差を吸着量とする。脱着は、25℃の恒温槽に吸着後の容器を入れ、乾燥空気を15.0/分の流量で20分間導入して脱着し、脱着前後の重量差を脱着量とする。この吸脱着のサイクルを8回繰り返し、4回目から8回目の吸脱着量の平均を有効吸着量とする。

耐久試験の実施方法：

実施例、比較例における耐久試験は次のようにして実施した。すなわち、25℃の防湿型恒温槽内に、活性炭を充填した本発明の処理装置を設置する。ないて吸着用のガソリン蒸気を1分間滞留により本発明装置の活性炭Aの層側から導入して活性炭の充填層に吸着させる。この時の吸着量は、活性炭100g当り20gになるように調整する。吸着後、7分間放置してから、脱着用乾燥空気を26

特開昭61-204018(4)

8/分の割合で7分間導管により本発明の装置の活性炭Bの層側から導入して脱着を行う。脱着後、7分間放置する。このようなサイクルを250回繰り返して、試験前後での有効吸着量を測定して劣化率を算出する。

実施例1

第1図に示すように、本発明装置1にて全細孔容積に対する50~300Åの細孔が有する細孔容積の割合が37%、同じく15~50Åの細孔が有する細孔容積の割合が43%の活性炭Aの層4と、全細孔容積に対する15~50Åの細孔が有する細孔容積の割合が69%、同じく50~300Åの細孔が有する細孔容積の割合が8%の活性炭Bの層5との、それぞれ同容量充填したものを組合せた装置を用い、上記の通り耐久試験を実施した。有効吸着量は試験前の15g/活性炭100gから14g/活性炭100gに低下し、劣化率は $\frac{15-14}{15} \times 100 = 6.7\%$ となった。

ロボアの多い活性炭Aの層単味では低沸点成分の吸着が悪いためと推定される。

〔発明の効果〕

以上の結果から、本発明の組合せ処理装置を用いれば、従来の単味処理装置を用いた比較例1,2の場合に比べ、活性炭の劣化率、吸着性能共に優れた結果が得られることが分かる。すなわち、本発明の処理装置は、吸着の場合は、マクロポア(50~300Åの細孔)の多い活性炭Aの層を前段に、ミクロポア(15~50Åの細孔)の多い活性炭Bの層を後段に組合せて用い、かつ脱着の場合は、脱着時とは逆の順に組合せて用いるようを構成にしたことによって、高い炭化水素吸着性能を有しかつ長期間の使用においても劣化しにくいという工業的価値ある顕著な効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の装置の一例を示す略図である。

比較例1

実施例1における活性炭Bの層と同じものの単味を充填してなる、従来の単味処理装置を用い耐久試験を実施したところ、有効吸着量は試験前の15g/活性炭100gから13g/活性炭100gに低下し、劣化率は

$$\frac{15-13}{15} \times 100 = 13.3\% \text{ となった。この場合}$$

劣化率が大きいのは、高沸点成分が置換吸着することにより細孔内に残存し、劣化が進行したためと推定される。

比較例2

実施例1における活性炭Aの層と同じものの単味を充填してなる、従来の単味処理装置を用い耐久試験を実施したところ、有効吸着量は試験前の13g/活性炭100gから11g/活性炭100gに低下し、劣化率は

$$\frac{13-11}{13} \times 100 = 15.4\% \text{ となった。この場合}$$

試験前の有効吸着量がとくに低いのは、マク

- 1…本発明装置、
- 2…炭化水素含有ガス導入口及び
キャリアーガス排出口、
- 3…キャリアーガス導入口及び
炭化水素含有ガス排出口、
- 4…活性炭Aの層、
- 5…活性炭Bの層、
- 7…炭化水素含有ガス流通方向、
- 8…キャリアーガス流通方向。

特許出願人 三菱化成工業株式会社
代理人 弁理士 小川 恒 郎

特開昭61-204018(5)

第 1 図

